



Evaluación ecotoxicológica de suelos volcánicos impactados por preservantes de la madera en el sur de Chile

Ecotoxicological assessment of volcanic soils affected by wood preservatives in the south of Chile

José Francisco Verdejo ^a, Sebastián García ^a,
Rosanna Ginocchio ^{b,c}, Alexander Neaman ^{d,*}

^a Instituto de Producción y Sanidad Vegetal, Facultad de Ciencias Agrarias y Alimentarias, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile.

^b Center of Applied Ecology and Sustainability (CAPES), Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile.

^c Facultad de Agronomía e Ingeniería Forestal, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile.

^d Departamento de Recursos Ambientales, Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Tarapacá, Arica, Chile.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 03-11-2022

Accepted 20-09-2023

Keywords:

Copper

Ryegrass

Andisol

Old sawmills

Original Article,

Soil Science

*Corresponding author:

Alexander Neaman

E-mail address:

alexander.neaman@gmail.com

ABSTRACT

Ecotoxicity evaluations were conducted using ryegrass (*Lolium perenne* L.) as a bioindicator in two volcanic soils with a history of wood preservative use. The study sites were former sawmills in La Unión and Río Bueno (southern Chile, Los Ríos Region), active in the last decades of the 20th century. The results showed that the La Unión and Río Bueno sites have low concentrations of metals in the soil, which does not cause metal toxicity. The observed responses of the bioindicator species could not be explained solely by total or soluble metal content in the soil. Thus, this study demonstrated that potential ecotoxicological risks at wood preservation sites are highly variable and must be evaluated on a case-by-case basis.

RESUMEN

El presente trabajo se enfocó en la evaluación ecotoxicológica de dos suelos volcánicos con un historial de aplicaciones de preservantes de la madera usando la especie ballica (*Lolium perenne* L.) como bioindicador. Los sitios estudiados corresponden a ex aserraderos en las comunas de La Unión y Río Bueno (Región de Los Ríos, sur de Chile), los cuales estuvieron activos durante las últimas décadas del siglo XX. No se presentó toxicidad en la especie evaluada, por las bajas concentraciones de metales en los suelos. Las respuestas de la especie bioindicadora no dependieron de las concentraciones totales ni solubles de metales en el suelo. Los resultados de este estudio muestran que los riesgos ecotoxicológicos potencialmente existentes en sitios de preservación de la madera son muy variables y deben ser evaluados caso a caso.

Palabras clave: cobre, ballica, Andisol, ex aserraderos.

INTRODUCCIÓN

Se han realizado un sinnúmero de estudios respecto a la contaminación de suelos por metales y metaloides¹ debido a actividades antrópicas. Sin embargo, existen

pocos estudios que reportan los umbrales de toxicidad de metales para la biota terrestre (Santa-Cruz et al., 2021a). Tal carencia de estudios se debe al hecho de que la mayoría de las actividades antrópicas (por ejemplo, minería) contamina los suelos por varios metales (y no un metal particular). La presencia de varios metales en el suelo dificulta discernir entre los efectos tóxicos de diferentes elementos, lo que a su vez impide establecer los umbrales de toxicidad de un metal específico.

¹ Para simplificar la discusión, metaloides (por ejemplo, arsénico) serán referidos como "metales". Por otro lado, el término "metal pesado" no está recomendado por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

Puede surgir una pregunta del porqué no usar suelos enriquecidos con metales, es decir, suelos no contaminados a los cuales se añaden cantidades crecientes de metales en forma de sales solubles. De hecho, la mayoría de los estudios sobre la toxicidad de metales en suelos se han realizado utilizando tales suelos enriquecidos (Santa-Cruz et al., 2021b). No obstante, este enfoque ha sido ampliamente criticado debido a la dificultad de extrapolar los resultados directamente a situaciones reales de campo (Spurgeon y Hopkin, 1995).

Es bien sabido que la toxicidad de metales es mayor en suelos enriquecidos, en comparación con suelos reales, en los cuales la contaminación pudo haber ocurrido hace décadas (Santa-Cruz et al., 2021b). Tal disparidad se atribuye al hecho de que la toxicidad del metal depende del tiempo de su residencia en suelos, entre otros factores (McBride y Cai, 2016). Este proceso se conoce como “envejecimiento” (“aging” en inglés). Por esta razón, muchos investigadores argumentan que los suelos enriquecidos con metales tienen un uso limitado para la evaluación ambiental y la toma de decisiones sobre la calidad del suelo, y enfatizan la importancia de usar reales suelos contaminados para los ensayos de toxicidad. Sin embargo, se han realizado pocos estudios de este tipo. Por ejemplo, solo hay siete estudios en los que se han determinado los umbrales de fitotoxicidad del cobre utilizando reales suelos contaminados (Santa-Cruz et al., 2021a).

Por esta razón, es importante investigar suelos contaminados por un metal debido a una actividad antrópica particular. Por ejemplo, las fungicidas en base a cobre se usan comúnmente en viñedos y huertos frutales (Schoffer et al., 2020). En áreas agrícolas, existen suelos contaminados principalmente por cobre, sin contaminación por otros metales. Por ejemplo, en el estudio de Schoffer et al. (2023), se logró establecer umbrales de toxicidad de cobre para lombrices de tierra, usando suelos agrícolas contaminados principalmente por cobre debido al uso de pesticidas en base a cobre. Asimismo, el estudio de Dovletyarova et al. (2023) reporta un caso único de contaminación de suelos sólo por cobre, debido a actividades mineras históricas.

Finalmente, el uso de fungicidas en base a cobre en instalaciones de tratamiento de la madera puede causar contaminación del suelo por cobre (Sauvé, 2006). A su vez, elevadas concentraciones de cobre en los suelos pueden causar toxicidad para la biota terrestre. Por ejemplo, existe un sitio de tratamiento de la madera, en el cual se realizaron decenas de estudios de toxicidad de cobre (Santa-Cruz et al., 2021a). El sitio se llama Hygum y se encuentra ubicado en Dinamarca. El gran interés científico en Hygum se debe al hecho de que cobre es el contaminante predominante en este sitio, permitiendo estudiar la ecotoxicidad de este metal sin las interferencias de otros metales.

El sitio de Hygum en Dinamarca es el único bien estudiado a nivel internacional para establecer umbrales de toxicidad de cobre (Santa-Cruz et al., 2021a). No obstante, las actividades de tratamiento de la madera con fungicidas en base a cobre es una práctica común a nivel mundial. En el sur de Chile, la industria de la madera es de gran importancia. En el presente trabajo, se intentó encontrar sitios contaminados principalmente por cobre debido a aplicaciones de preservantes de la madera. Específicamente, el presente trabajo se enfocó en la evaluación ecotoxicológica de dos suelos volcánicos con un historial de aplicaciones de preservantes de la madera.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los sitios estudiados corresponden a ex aserraderos en las comunas de La Unión y Río Bueno (Región de Los Ríos, sur de Chile), los cuales estuvieron activos durante las últimas décadas del siglo XX (Óscar Thiers, comunicación personal). Los suelos del sitio La Unión fue clasificado como Typic Durudands, mientras que los de Río Bueno como Acrudoxic Fulvudands (CIREN, 2017). En cada sitio, se recolectaron aproximadamente 25 muestras de suelo de profundidad entre 0 y 20 cm. Como referencia de un suelo no contaminado, en el presente trabajo también se utilizó el suelo de la Estación Experimental Agropecuaria Austral (Universidad Austral de Chile) ubicada en Valdivia (Duric Hapludands). Todos los suelos estudiados fueron clasificados como Andisols (CIREN, 2017).

Las muestras de suelos fueron secadas a 40 °C durante 48 horas, cernidas con un tamiz de 2 mm y luego homogeneizadas. Las concentraciones totales de elementos fueron determinadas digiriendo los suelos con ácidos nítrico y perclórico concentrados. Para evitar la volatilización de arsénico durante la digestión, se usaron tubos refrigerantes (Sadzawka et al., 2015a). Luego, las concentraciones de elementos fueron determinadas por espectrofotometría de absorción atómica. Para la determinación de arsénico, se utilizó un generador de hidruros. La calidad analítica fue asegurada usando duplicados y muestras de referencia de suelos (Sadzawka et al., 2015b). El contenido de materia orgánica se determinó por el método de oxidación con dicromato en medio con ácido sulfúrico (Sadzawka et al., 2006). Las concentraciones solubles de elementos fueron determinadas en el extracto de 0,1 M KNO₃ (razón suelo/solución de 1/2,5) (Stuckey et al., 2008). El pH de suelos fue determinado en el mismo extracto.

Para el bioensayo fue utilizada ballica (*Lolium perenne* L.), cultivar Nui (Verdejo et al., 2015). El estudio se realizó en un invernadero de la Estación Experimental Agropecuaria Austral de la Universidad Austral de Chile (Valdivia, 39°47'S 73°14'W). Cuatro réplicas fueron usadas para cada suelo, distribuyendo todas las unidades experimentales mediante un diseño comple-

tamente al azar. Fueron usados recipientes de plástico con dimensiones de 9 cm x 9 cm x 9,5 cm (ancho x largo x alto) almacenando 600 g de suelo. Con el propósito de evitar carencias nutricionales, los suelos fueron fertilizados con dosis equivalentes a 200 kg ha⁻¹ de (NH₄)NO₃ + CaCO₃ + MgCO₃, 150 kg ha⁻¹ de Ca(H₂PO₄)₂ y 100 kg ha⁻¹ de K₂SO₄·MgSO₄. Luego cada contenedor fue sembrado con 50 semillas. La duración total del período de prueba fue de 21 días, incluido el período de germinación (ISO 11269-2, 2012). Una vez completado el bioensayo, se registró el largo de brotes (Verdejo *et al.*, 2015). Los análisis estadísticos (Tabla 1) se llevaron a cabo mediante Statgraphics 18 y los gráficos (Figuras 1 y 2) fueron realizados utilizando el programa Graphpad Prism 8.0.2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los suelos exhibieron contenidos de materia orgánica típicos para suelos derivados de cenizas volcánicas en la Región de Los Ríos (Bravo *et al.*, 2020): 16 ± 4,8 % (La Unión), 17 ± 5,4 % (Río Bueno) y 15 ± 2,9 % (Valdivia) (media ± desviación estándar). Asimismo, los suelos exhibieron valores de pH típicos para los suelos del sur de Chile: 5,5 ± 0,39 (La Unión), 5,3 ± 0,39 (Río Bueno) y 5,9 ± 0,20 (Valdivia). Los contenidos de materia orgánica no fueron diferentes entre los sitios de estudio (p>0,05), mientras que los valores de pH fueron diferentes en Valdivia respecto a La Unión y Río Bueno (p=0,001).

Las concentraciones de cobre total en los suelos de los sitios estudiados (La Unión y Río Bueno) fueron ligeramente mayores al rango normal, tomando como referencia el suelo en Valdivia (Figura 1). En concreto, las concentraciones medias de cobre total fueron un 50% mayor en La Unión (p=0,045) y un 23% mayor en Río Bueno (p>0,05), respecto a Valdivia. En contraste,

en el sitio Hygum en Dinamarca, las concentraciones de cobre total se han reportado de un orden de magnitud más altos (mayores a 1000 mg kg⁻¹) (Sauvé, 2006).

Asimismo, las concentraciones totales de zinc y cromo fueron ligeramente mayores al rango normal. Las concentraciones medias de zinc total fueron un 83% mayor en La Unión (p>0,05) y un 135% mayor en Río Bueno (p<0,001), respecto a Valdivia. Por otro lado, las concentraciones de cromo total no fueron diferentes entre los sitios de estudio (p>0,05). Finalmente, las concentraciones de diferentes metales se encontraron relacionadas entre sí en cada uno de los sitios estudiados (Tabla 1), lo que indica un aporte antrópico (Ginocchio, 2000; Ginocchio *et al.*, 2004). Efectivamente, en el proceso de tratamiento de la madera en Chile se usaban históricamente fungicidas en base a otros metales (por ejemplo, zinc, cromo, arsénico), además de cobre (Han, 1963). Este hecho explica las elevadas concentraciones de diferentes metales en los suelos estudiados.

Las respuestas de la especie bioindicadora no dependieron de las concentraciones totales ni solubles de cobre en los suelos (Figura 2). Los resultados de este estudio coinciden con los resultados de García (2022) para el sitio del ex aserradero Vista Alegre en Valdivia. En este último estudio, las respuestas de ballica tampoco dependieron de las concentraciones totales ni solubles de cobre en los suelos.

Tabla 1. Matriz de correlación de Pearson de las concentraciones de elementos totales en el suelo para las localidades de La Unión (arriba a la derecha) y Río Bueno (abajo a la izquierda). Los valores p significativos se presentan en negrita y asteriscos (***) p < 0,001; ** p < 0,01; * p < 0,10).

Table 1. Pearson correlation matrix of soil total element concentrations at La Unión (top right) and Río Bueno (bottom left) sites. Significant p-values are indicated by bold and asterisks (***) p < 0,001; ** p < 0,01; * p < 0,10).

	Cu total	Zn total	Pb total	Cd Total	Cr total	As total
Cu total		0,60***	0,58***	-0,10	-0,03	0,20
Zn total	0,19*		0,56***	-0,44***	-0,17	0,06
Pb total	0,60***	0,27**		-0,44***	-0,01	0,27**
Cd Total	0,27**	0,69***	0,26**		0,03	-0,02
Cr total	0,55***	0,26**	0,36***	0,57***		0,11
As total	0,00	-0,26**	-0,29**	0,15	0,46***	

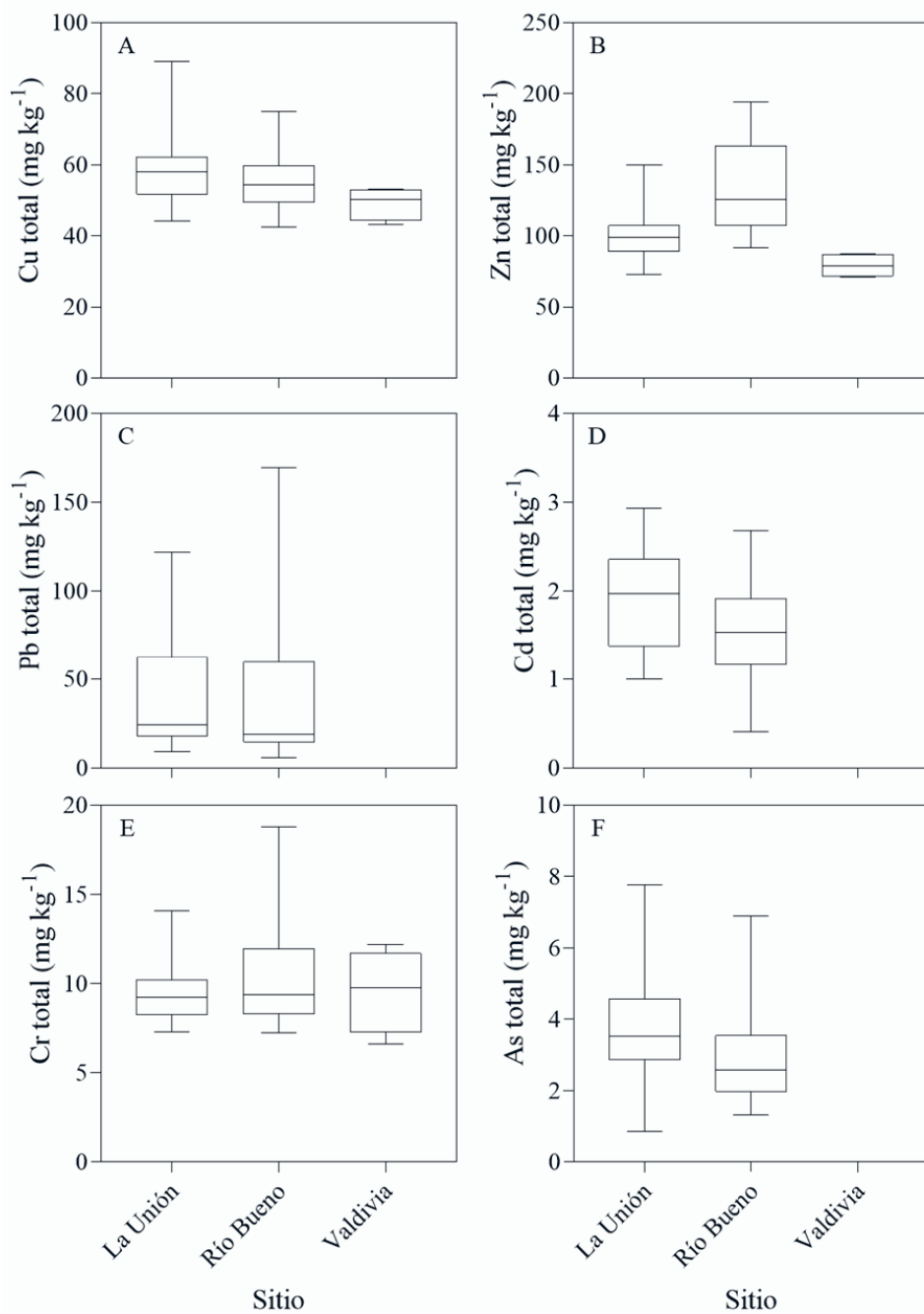


Figura 1. Concentraciones de metales totales en el suelo: (A) Cu, (B) Zn, (C) Pb, (D) Cd, (E) Cr y (F) As para los sitios de La Unión (n=26), Río Bueno (n=25) y Valdivia (n=4). En cada caso, se indica la mediana, el primer y tercer cuartil y el rango de los datos. Para el sitio de Valdivia, no hay información disponible para Pb, Cd y As total.

Figure 1. Total metal concentrations in soil in La Unión (n=26), Río Bueno (n=25), and Valdivia (n=4): (A) Cu, (B) Zn, (C) Pb, (D) Cd, (E) Cr, (F) As. In each case, the median, first, and third quartiles and ranges of data are given. The Valdivia site does not have information on Pb, Cd, or total As.

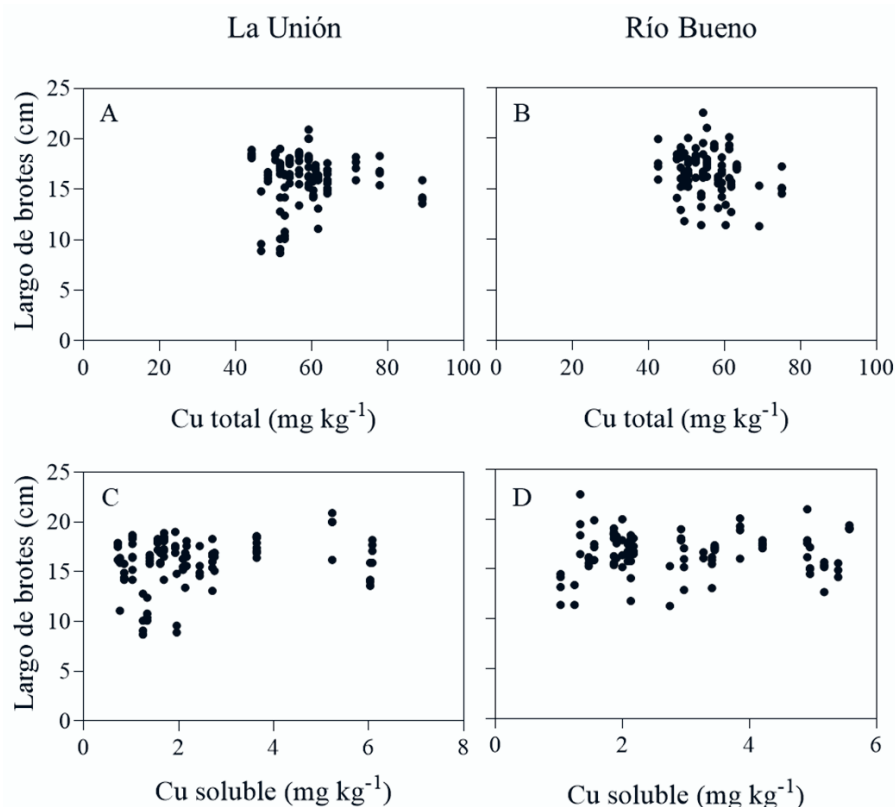


Figura 2. Relación entre la concentración de cobre total (A y B) y soluble (C y D) en el suelo y las respuestas de largo de brotes de ballica (*Lolium perenne* L.). Se muestra a la izquierda la localidad de La Unión y a la derecha la de Río Bueno.

Figure 2. Relationship between total (A, B) and soluble (C, D) copper concentrations in soil and the shoot length response of ryegrass (*Lolium perenne* L.). The left side shows the La Unión site and the right side shows the Río Bueno site.

CONCLUSIÓN

Los resultados muestran que los suelos estudiados presentan variadas concentraciones de metales, pero no toxicidad. Es decir, los riesgos ecotoxicológicos potencialmente existentes en sitios de preservación de la madera son muy variables y deben ser evaluados caso a caso.

AGRADECIMIENTOS

El presente estudio fue financiado por el proyecto FONDECYT 1200048 y el proyecto ANID PIA/BASAL FB0002 (Center of Applied Ecology and Sustainability, CAPES). Los autores agradecen a Óscar Thiers por la información sobre ex aserraderos, a Andrei Tchourakov por la edición de inglés y a Isabel González por valiosos comentarios.

REFERENCIAS

Bravo, S., Gonzalez-Chang, M., Dec, D., Valle, S., Wendroth, O., Zuniga, F., Dorner, J., 2020. Using wavelet analyses to identify

temporal coherence in soil physical properties in a volcanic ash-derived soil. *Agricultural and Forest Meteorology* 285. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2020.107909>.

CIREN, 2017. Estudio agrológico Región de Los Ríos : descripción de suelos materiales y símbolos, 2017. Sobre ortoimágenes a escala de salida 1:10.000. Publicaciones IREN-CIREN, Santiago, Chile.

Dovletyarova, E.A., Zhikharev, A.P., Polyakov, D.G., Karpukhin, M.M., Buzin, I.S., Yáñez, C., Neaman, A., 2023. Extremely high soil copper content, yet low phytotoxicity: A unique case of monometallic soil pollution at Kargaly, Russia. *Environmental Toxicology and Chemistry* 42, 707-713. <https://doi.org/10.1002/etc.5562>.

García, S., 2022. Evaluación ecotoxicológica en un suelo volcánico con un historial de aplicaciones de preservantes de la madera. Tesis de pregrado, Facultad de Ciencias Agrarias y Alimentarias, Universidad Austral de Chile. Valdivia, Chile.

Ginocchio, R., 2000. Effects of a copper smelter on a grassland community in the Puchuncaví Valley, Chile. *Chemosphere* 41, 15-23. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00385-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00385-9).

Ginocchio, R., Carvallo, G., Toro, I., Bustamante, E., Silva, Y., Sepulveda, N., 2004. Micro-spatial variation of soil metal pollution and plant recruitment near a copper smelter

- in Central Chile. *Environmental Pollution* 127, 343-352. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.020>.
- Han, M., 1963. Preservación de postes de cerco por métodos sencillos. Informe Técnico 4. Instituto Forestal, Santiago, Chile
- ISO 11269-2, 2012. Soil quality - Determination of the effects of pollutants on soil flora - Part 2: Effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants. International Organization for Standardization, Genève, Switzerland.
- McBride, M.B., Cai, M.F., 2016. Copper and zinc aging in soils for a decade: changes in metal extractability and phytotoxicity. *Environmental Chemistry* 13, 160-167. <https://doi.org/10.1071/en15057>.
- Sadzawka, A., Carrasco, M.A., Demanet, R., Flores, H., Mora, M.L., Neaman, A., Hernández, P., Sandoval, M., 2015a. Métodos de análisis de lodos y de suelos. Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo. Universidad de Concepción, Chillán.
- Sadzawka, A., Carrasco, M.A., Demanet, R., Flores, R., Grez, R., Mora, M., Neaman, A., Romeny, G., Zagal, E., 2015b. Guía para la validación de los métodos de análisis de lodos y de suelos receptores de lodos. Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo. Universidad de Concepción, Chillán.
- Sadzawka, A., Carrasco, M.A., Grez, R., Mora, M.L., Flores, H., Neaman, A., 2006. Métodos de análisis recomendados para los suelos de Chile. Serie actas INIA N° 34. Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Santiago, Chile.
- Santa-Cruz, J., Peñaloza, P., Korneykova, M.V., Neaman, A., 2021a. Thresholds of metal and metalloid toxicity in field-collected anthropogenically contaminated soils: A review. *Geography, Environment, Sustainability* 14, 6-21. <https://doi.org/10.24057/2071-9388-2021-023>.
- Santa-Cruz, J., Vasenev, I.I., Gaete, H., Peñaloza, P., Krutyakov, Y.A., Neaman, A., 2021b. Metal ecotoxicity studies with spiked versus field-contaminated soils: Literature review, methodological shortcomings and research priorities. *Russian Journal of Ecology* 52, 478-484. <https://doi.org/10.1134/S1067413621060126>.
- Sauvé, S., 2006. Copper inhibition of soil organic matter decomposition in a seventy-year field exposure. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25, 854-857. <https://doi.org/10.1897/04-575R.1>.
- Schoffer, J.T., Sauvé, S., Neaman, A., Ginocchio, R., 2020. Role of leaf litter on the incorporation of copper-containing pesticides into soils under fruit production: A review. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 20, 990-1000. <https://doi.org/10.1007/s42729-020-00186-1>.
- Schoffer, J.T., Solari, F., Petit-dit-Grézériat, L., Pelosi, C., Ginocchio, R., Yáñez, C., Mazuela, P., Neaman, A., 2023. The downside of copper pesticides: An earthworm's perspective. *Environmental Science and Pollution Research* under review.
- Spurgeon, D., Hopkin, S., 1995. Extrapolation of laboratory based OECD earthworm test to metal-contaminated field sites. *Ecotoxicology* 4, 190-205.
- Stuckey, J.W., Neaman, A., Ravella, R., Komarneni, S., Martínez, C.E., 2008. Highly charged swelling mica reduces free and extractable Cu levels in Cu-contaminated soils. *Environmental Science & Technology* 42, 9197-9202. <https://doi.org/10.1021/es801799s>.
- Verdejo, J., Ginocchio, R., Sauvé, S., Salgado, E., Neaman, A., 2015. Thresholds of copper phytotoxicity in field-collected agricultural soils exposed to copper mining activities in Chile. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 122, 171-177. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.07.026>.